

TSUBAME 共同利用 平成 30 年度 学術利用 成果報告書

利用課題名 高性能ポリマーエレクトレット材料の開発
 英文: Development of High-performance Polymer Electret

利用課題責任者
 鈴木 雄二

所属
 東京大学 工学系研究科 機械工学専攻
<https://www.u-tokyo.ac.jp/>

邦文抄録

アモルファスフッ素ポリマーエレクトレットの電子親和力を評価するため、ソリッドステート量子化学計算を行った。密度汎関数理論計算で得られる単分子エネルギーに、多極子作用エネルギーを補正項として考慮することで個体アモルファスポリマー系における電子親和力を計算した。得られた電子親和力は、測定値と誤差範囲内で一致し、当手法の有効性を示した。

英文抄録

A solid-state quantum chemical analysis is performed to quantitatively calculate amorphous fluorinate polymer electret. Solid state molecular energy is calculated by density functional theory calculation and correction term acknowledging multipole-multipole interaction of charge trap site and neighboring system. Obtained electron affinity made quantitative agreement with experimental result, indicating the present method reflects well for the amorphous polymer electret system.

Keywords: Dielectric, Electret, Quantum Chemistry, Solid-state analysis, Multipole

背景と目的

エレクトレットとは、電荷を打ち込んだ誘電体のことである。誘電体に保持された電子/イオンは、特立的に静電場を形成させることができる。エレクトレットを用いた振動発電器は、身の回りの振動を効率よく電力に変換でき、ウェアラブルデバイスや無線センサーの動力源として注目を浴びている。発電機の実用化のためにはより多くの電荷を、長期間安定的に保持できるエレクトレットの開発が必要である。高性能エレクトレットとして注目を浴びている CYTOP CTX (AGC Inc.) は、アモルファスフッ素ポリマーであり、全フッ化した分子量 30 万の

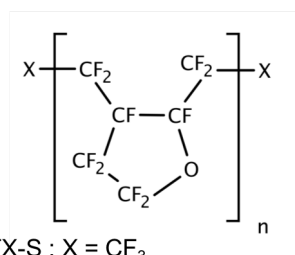
主鎖と量末端の官能基で構成されている。Fig. 1. に主鎖の単位体と末端官能基を表す。CYTOP のエレクトレットとしての性能は、末端官能基に強く依存する [1]。

近年、著者らは、長距離補間密度汎関数理論計算 (LC-DFT) とクーブマンの定理を用いて CYTOP の電子親和力を計算した [2]。計算で得られた電子親和力は、材料のエレクトレットとしての物性(表面電荷密度、電荷熱的安定性)と定性的に一致した。しかし、低エネルギー逆光電子分光法 (LEIPS) で測定された電子親和力に比べると 1 eV 程度の過大評価傾向があることがわかった。過大評価の原因は、分子を現実の個体系とは違う 0 K の真空状態において計算したためであると考えられた。

当研究では、CYTOP エレクトレットの電子親和力を定量的に評価することを目標とする。電子をトラップする分子のみならず、分子を囲う個体分子系の影響を考慮する Solid state 電子親和力計算を行った。

概要

CYTOP 分子系を再現するため、分子動力学(MD)シミュレーションを行う。力場は、MDシミュレーションが量



CTX-S : X = CF₃
 CTX-A : X = COOH
 CTX-M : X = CONH-C₃H₆-Si(OC₂H₅)₃

Fig. 1. Chemical structure of CYTOP series.

量子力学(QM)計算と類似な挙動をするようにフィッティングした OPLS-AA を用いる。CYTOP 分子系は、実際分子の単位体と末端基の比率を保つため、CTX-S の 6 量体を 89 個、CTX-X (X=S, A, M) の 6 量体を 1 個で作成した。1,000 K で ランダムで混合して 1,000 個のランダムな初期構造を作成した後、系の圧力を 1 atm に保ちながら 300K まで冷やし、実際のアモルファス系を再現した (使用ソフト: Gromacs 4.5 [3])。分子のエネルギーは、3 つの項を計算することによって求められる。第一の項は QM エネルギーであり、CAM-B3LYP/6-31+g(d,p) のエネルギー計算で求まる (使用ソフト: Gaussian16 [4])。第二は静電エネルギー補正項である。QM 計算で求めた波動関数を 1-4 ランクが多極子に変換する (使用ソフト: GDMA [5])。電子トラップ分子を囲う周り分子からの影響は、多極子同士の相互作用を計算することで求まる。第三は誘導多極子補正項である。系に存在する分子は互いに静電的に相互作用し、多極子を変化させる。第二、第三項は Votca-CTP を用いて計算した [6]。これらの考慮により求めた分子のエネルギーを、中性状態(0)と負帯電状態(-1)状態において計算し、その差分で solid state 電子親和力を計算した。

結果および考察

CTX-A, CTX-S, CTX-M の、各 1,000 ケースにおいて求めた電子親和力でヒストグラムを取り、状態密度 (DoS) を得る (Fig. 2)。得られた DoS は正規分布の形をしていて、その中央値は 3.41 eV (CTX-S), 3.94 eV (CTX-A), そして 4.56 eV (CTX-M) である。計算によって求めた CTX-S の電子親和力は、LEIPS 測定によって測定された値 (3.6 eV) と測定誤差範囲内で一致し、本計算がより正確にエレクトレット分子の電子親和力を

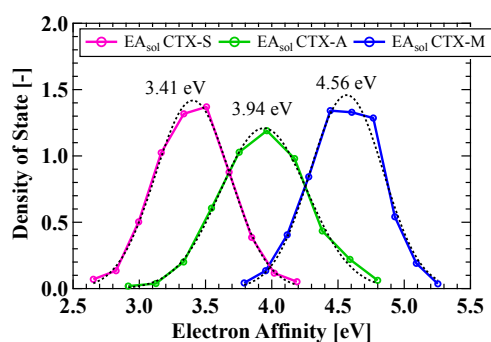


Fig. 2. Solid state electron affinity of CYTOP series.

計算することができることを示した。

まとめ、今後の課題

CYTOP エレクトレットの電子親和力を定量的に評価するため、分子動力学、量子化学計算、多極子展開の計算を通じて、CTX-S, CTX-A, そして CTX-M の solid state 量子化学計算を行った。計算によって求めた電子親和力は実験値と定性的/定量的に一致し、本手法を用いてエレクトレットの性能をより正確に予測できることを示した。今後の研究においては、本手法を用いてより多くの電荷を、長期間安定的に保持できるエレクトレット材料を探索し、開発することを目標とする。

謝辞

本研究は、JST CREST, JPMJCR15Q3 の支援を受けたものである。

参考文献

- [1] K. Kashiwagi et al., "Nano-cluster-enhanced high-performance perfluoro-polymer electrets for energy harvesting", *J. Micromech. Microeng.* 21, (2011), 125016
- [2] S. Kim et al., "Effect of End Group of Amorphous Perfluoro-Polymer Electrets on Electron Trapping", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 19, (2018), 486-494.
- [3] S. Pronk et al., "GROMACS 4.5: A high-throughput and highly parallel open source molecular simulation toolkit", *Bioinformatics*, 29, (2013) 845-854.
- [4] M. J. Frisch et al., "Gaussian 16, Revision B.01", Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [5] A. J. Stone, "Distributed Multipole Analysis: Stability for Large Basis Sets Distributed Multipole Analysis: Stability for Large Basis Sets", *J. Chem. Theory Comput.*, 1 (2005) 1128-1132.
- [6] V. Rulhe et al., "Microscopic simulations of charge transport in disordered organic semiconductors", *J. Chem. Theory Comput.*, 7, (2011), 3335-3345.